

Doc. 1-1 on ss 9 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Alkali-resistant polyethylene glycol ether(s) - useful as mixed ether(s) in domestic and industrial machine washing of dishes and bottles

Patent Number : **DE3928600**

International patents classification : C11D-001/825 B01D-019/04 C11D-001/72

• Abstract :

DE3928600 A In using mixts. of alkali-resistant polyalkylene glycol ethers with surfactant nature and foam suppressing action, in the machine washing of dishes and bottles in the household and industry, the active matter contains (1) up to 40 wt. % of terminally closed polyethylene glycol ethers of formula $R10-(CH_2CH_2O)_n-R2$ (I) and/or (1) up to 40% of non-terminally closed polyethylene glycol ethers of formula $R50-(CH_2CH_2O)_z-H$ (II) with (3) 20-98% of mixed ethers $R60-(FO)_u-(PO)_v-H$ (III), and (4) 0-80% of terminally closed polyethylene glycol ethers of formula $R30-(CH_2CH_2O)_m-R4$ (IV). $R10$ = residue of 16-20C 2x branched alkanols, $R2$ = 4-8C alkyl, n = 5-9, $R50$ = residue of 12-20C 2x branched alkanols, z = 2-5, $R60$ = residue of 8-18C (un)branched alkanols, FO = residue of ethylene glycol, PO = residue of propylene glycol, u = 2-6, v = 3-7, $R3$ = 8-18C linear alkyl or 8-14C branched alkyl, $R4$ = 4-10C alkyl, m = 5-15.

USE/ADVANTAGE - The compsn. can also be used as rinse compsn. in dishwashers. The compsn. have high activity, and are easily formulated in alkali-stable liq. systems, to give clear, sol. aq. concns. (Dwg.0/0)

EP-489768 B The use of selected mixtures of alkali-resistant, surface-active and foam-suppressing polyalkylene glycol ether compounds in domestic and institutional dishwashing and bottle-washing machines, characterised in that combinations of the following active components (% by weight, based on 100% by weight of the combination) are used, (1) up to 40% by weight of end-capped polyethylene glycol ethers corresponding to general formula (I); $R10-(CH_2CH_2O)_n-R2$ (I) in which $R10$ is derived from C16-20 Guerbet alcohols, $R2$ is a C4-C8 alkyl radical and n is a number of 5 to 9, and (2) up to 40% by weight of non-end-capped polyethylene glycol ether compounds corresponding to general formula (II); $R50-(CH_2CH_2O)_z-H$ (II) in which $R50$ is derived from C12-20 Guerbet alcohols and z is a number of 2 to 5, together with (3) 20 to 98% by weight of mixed ethers corresponding to general formula (III); $R60-(EO)_u-(PO)_v-H$ (III) in which $R60$ is the residue of a linear or branched C8-18 alkanol, EO is an ethylene glycol residue, PO is a propylene glycol residue, u is a number of 2 to 6 and v is a number of 3 to 7, and, if desired, (4) end-capped polyethylene glycol ethers corresponding to general formula (IV); $R30O-(CH_2CH_2O)_m-R4$ (IV) in which $R3$ is a linear C8-18 alkyl radical or a branched C8-14 radical, $R4$ is a C4-10 alkyl radical and m is a number of 5 to 15. (Dwg.0/1)

• Publication data :

Patent Family : DE3928600 A 19910307 DW1991-11 * AP:
1989DE-3928600 19890830
WO9103540 A 19910321 DW1991-14 DSNW: CA JP US
DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LU NL SE
PT-95121 A 19910522 DW1991-24
EP-489768 A1 19920617 DW1992-25 C11D-001/825 Ger 22p
FD: Based on WO9103540 AP: 1990EP-0912439 19900821;
1990WO-EP01384 19900821 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB
IT LI LU NL SE
EP-489768 B1 19950614 DW1995-28 C11D-001/825 Ger 10p
FD: Based on WO9103540 AP: 1990EP-0912439 19900821;
1990WO-EP01384 19900821 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB
IT LI NL SE
DE59009251 G 19950720 DW1995-34 C11D-001/825 FD: Based
on EP-489768; Based on WO9103540 AP: 1990DE-5009251
19900821; 1990EP-0912439 19900821; 1990WO-EP01384
19900821
ES2073032 T3 19950801 DW1995-37 C11D-001/825 FD: Based
on EP-489768 AP: 1990EP-0912439 19900821
Priority n° : 1989DE-3928600 19890830
Covered countries : 17
Publications count : 7
Cited patents : EP-254208; GB2204321; EP-124815; EP-326795

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA
Inventor(s) : KOREN K; LANGEN M; SCHMID KH;
STANISLOWS D; STANISLOWSKI D; SCHMID K

• Accession codes :

Accession N° : 1991-074338 [11]
Sec. Acc. n° CPI : C1991-031527

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A10-E08A A12-W12B
D11-A03A1 D11-D01A E10-E04M3 E10-
H01D
Derwent Classes : A97 D25 E17

• Update codes :

Basic update code : 1991-11
Equiv. update code : 1991-14; 1991-24;
1992-25; 1995-28; 1995-34; 1995-37

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift
①1 DE 3928600 A1

②1 Aktenzeichen: P 39 28 600.2
②2 Anmeldetag: 30. 8. 89
②3 Offenlegungstag: 7. 3. 91

⑤1 Int. Cl. 5:
C11D 1/72
B 01 D 19/04
// (C11D 1/72,
1:22)C07C 43/11

DE 3928600 A1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Schmid, Karl-Heinz, Dr., 4020 Mettmann, DE;
Stanislawski, Detlev, 4030 Ratingen, DE; Koren,
Karin, 4000 Düsseldorf, DE; Langen, Michael, 4010
Hilden, DE

⑤4 Schaumdämpfende Mehrstoffgemische mit Tensidcharakter für die maschinelle Geschirr- und Flaschenreinigung

Schaumdämpfende Mehrstoffgemische mit Tensidcharakter aus bis zu 40 Gew.-% endgruppenverschlossenen Polyethylenglykolethern der Formel $R_1O-(CH_2CH_2O)_n-R_2$ (I), [R_1O = 2verzweigter geradzahliges ($C_{16}-C_{20}$)-Alkanolrest; n = 5-9; R_2 = (C_4-C_8)-Alkyl], und/oder bis zu 40 Gew.-% nicht endgruppenverschlossenen Polyethylenglykolether-Verbindungen der Formel $R_5O-(CH_2CH_2O)_z-H$ (II), [R_5O = 2verzweigter geradzahliges ($C_{12}-C_{20}$)-Alkanolrest; z = 2-5]; zusammen mit 20 bis 98 Gew.-% an Mischethern der Formel $R_6O-(EO)_p-(PO)_q-H$ (III), [R_6O = linearer oder verzweigter (C_8-C_{18})-Alkanolrest; EO = Ethylenglykol-; PO = Propylenglykol-; p = 2-6; q = 3-7], sowie gegebenenfalls 0-80 Gew.-% endgruppenverschlossenen Polyethylenglykolethern der Formel $R_3O-(CH_2CH_2O)_m-R_4$ (IV), [R_3 = linearer (C_8-C_{18})-Alkylrest oder verzweigter (C_8-C_{14})-Alkylrest, R_4 = (C_4-C_{10})-Alkylrest; m = 5-15], für die maschinelle Geschirr- und Flaschenreinigung. In bevorzugten Verbindungen leiten sich der R_5 -Rest ab von 2-Butyloctanol-1, 2-Butyldecanol-1, 2-Hexyloctanol-1, -decanol-1, -dodecanol-1, 2-Octyldecanol-1, -dodecanol-1, und der R_1O -Rest von Gemischen aus 2-Hexyldodecanol-1 und 2-Octyldecanol-1. Vorteil: Hohe Wirksamkeit und Formulierbarkeit in alkalistabilen Flüssigsystemen zu klar löslichen wäßrigen Konzentraten.

DE 3928600 A1

Die Erfindung betrifft neuartige ausgewählte Wirkstoffgemische von Alkali-resistenten Polyalkylenglykolether-Verbindungen, die bei eigener Tensidwirkung sich insbesondere durch ausgeprägte schaumdrückende Eigenschaften bei der Formulierung mit weiteren bekannten Komponenten schaumartiger Reinigungsmittel auszeichnen sowie ihre Verwendung für die maschinelle Geschirr- und Flaschenreinigung in Haushalt und Gewerbe.

Die Verwendung nichtionogener Tenside auf Basis polyoxyalkylierter Alkylphenole und/oder Fettalkohole für die Reinigung harter Oberflächen ist bekannt. Bei vielen Anwendungsgebieten, beispielsweise bei ihrer Verwendung als Bestandteil in Geschirrspülmaschinen wirkt sich jedoch das starke Schaumvermögen dieser Verbindungen ungünstig aus.

Es besteht eine ganze Reihe von Vorschlägen, die unerwünschte starke Schaumneigung solcher Reinigungsmittel durch Mitverwendung geeigneter Mischungskomponenten zu dämpfen. Bekannt ist beispielsweise die Verwendung bzw. Mitverwendung von Blockpolymerisaten aus Polypropylenglykol und Ethylenoxid und anderen Schaumdämpfungssystemen. Eine besondere Schwierigkeit für das Gebiet der maschinellen Oberflächenreinigung mit solchen Systemen liegt in der häufig gegebenen Alkali-Instabilität der eingesetzten Hilfsstoffe. Es ist bekannt, daß beispielsweise maschinelle Geschirreinigungsmittel hoch alkalische Systeme mit beträchtlichen Gehalten von Alkalihydroxiden, Alkalisilikaten und/oder Alkaliphosphaten sind.

In der DE-OS 25 56 544 sind Reinigungsmittel, insbesondere Maschinengeschirrspülmittel beschrieben, die Endgruppen-verschlossene nichtionogene Polyalkylenglykolether-Verbindungen mitverwenden, wobei die dort herausgestellte Verbindungsklasse sich von polyoxyalkylierten Alkoholen mit 6 bis 22 C-Atomen im geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkylrest ableiten und dadurch gekennzeichnet sind, daß sie mit einer tert.-Butylethergruppierung Endgruppen-verschlossen sind. Verbindungen dieser Art sollen als Schaumdämpfer für nichtionogene und kationaktive Verbindungen eingesetzt werden können.

Die Lehre der vorliegenden Erfindung geht von der Aufgabe aus, weitere Verbesserungen solcher Reinigungs- und/oder Spülmittel für harte Oberflächen, insbesondere zur maschinellen Reinigung von Glas, Geschirr, Flaschen und dergleichen zu ermöglichen. Die Erfindung will dabei insbesondere Stoffmischungen zur Verfügung stellen, die sowohl einerseits selber Tensidcharakter besitzen, insbesondere aber geeignet sind, als stark schaumdämpfende Zusatzstoffe in schaumarmen Alkali-resistenten Reinigungsmittelmischungen der hier betroffenen Art Verwendung zu finden. Angesprochen ist dabei sowohl der Bereich der festen und/oder flüssigen Reinigungsmittel der hier genannten Art wie auch der Bereich der sogenannten Klarspüler, die bekanntlich in einem abschließenden Verfahrensschritt vor der Trocknung des gereinigten Gutes zum Einsatz kommen. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen sollen insbesondere in Kombination mit anderen üblichen nichtionischen, kationischen oder anionischen oberflächenaktiven Substanzen, Gerüstsubstanzen und anderen Zusatz- oder Hilfsstoffen in den Spül- und Reinigungsmittelformulierungen des hier betroffenen Sachgebietes verwendet werden können.

Die Lehre der Erfindung geht von der Feststellung

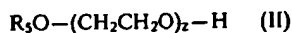
aus, daß die im nachfolgenden angegebenen bestimmt ausgewählten Wirkstoffgemische das komplexe Anforderungsprofil erfüllen. Wirkstoffgemische der erfindungsgemäßen Art zeichnen sich dazu noch durch eine verbesserte Formulierbarkeit in Flüssigsystemen aus, so daß hier für die gewerbliche Verwertung zusätzliche Erleichterungen geschaffen werden.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend die Verwendung ausgewählter Mischungen von Alkali-resistenten Polyalkylenglykolether-Verbindungen mit Tensidcharakter und schaumdrückender Wirkung für die maschinelle Geschirr- und Flaschenreinigung in Haushalt und Gewerbe, wobei das Kennzeichen der Erfindung darin liegt, daß Wirkstoffkombinationen der folgenden Komponenten eingesetzt werden — Gew.-% jeweils bezogen auf Wirkstoffkombination:

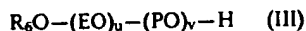
1. bis zu 40 Gew.-% Endgruppen-verschlossener Polyethylenglykolether der allgemeinen Formel (I)



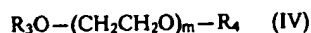
in der sich der Rest R_1O- von 2-verzweigten geradzahigen Alkanolen mit 16 bis 20 C-Atomen ableitet, der Rest R_2 einen Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen und n eine Zahl von 5 bis 9 bedeuten und/oder 2. bis zu 40 Gew.-% nicht Endgruppen-verschlossener Polyethylenglykolether-Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



in der sich der Rest R_3O- von 2-verzweigten geradzahigen Alkanolen mit 12 bis 20 C-Atomen ableitet und z eine Zahl von 2 bis 5 ist zusammen mit 3. 20 bis 98 Gew.-% an Mischethern der allgemeinen Formel (III)



in der R_6O- den Rest eines linearen oder verzweigten Alkanols mit 8 bis 18 C-Atomen, EO den Rest des Ethylenglykols, PO den Rest des Propylenglykols, u eine Zahl von 2 bis 6 und v eine Zahl von 3 bis 7 bedeuten sowie gewünschtenfalls 4. 0 bis 80 Gew.-% Endgruppen-verschlossener Polyethylenglykolether der allgemeinen Formel (IV)



in der R_3 einen linearen Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen oder einen verzweigten Alkylrest mit 8 bis 14 C-Atomen, R_4 einen Alkylrest mit 4 bis 10 C-Atomen und m eine Zahl von 5 bis 15 bedeuten.

Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, die Wirkstoffkomponenten zu (1) bis (4) in den folgenden Mischungsverhältnissen einzusetzen:

- 1) 0 bis 30 Gew.-% an Verbindungen der allgemeinen Formel (I)
- 2) 5 bis 40 Gew.-% an Verbindungen der allgemeinen Formel (II)
- 3) 40 bis 95 Gew.-% an Verbindungen der allgemeinen Formel (III)
- 4) 0 bis 50 Gew.-% an Verbindungen der allgemeinen Formel (IV).

Eine wesentliche Komponente für die Wirkstoffgemische der Erfindung sind die Mischether der allgemeinen Formel (III), die in der Regel sogar den Hauptanteil des erfindungsgemäß beschriebenen und zum angegebenen Zweck eingesetzten Wirkstoffgemisches ausmachen können. Diese an sich vorbekannten Komponenten werden durch den erfindungsgemäß vorgesehenen Zusatz der Wirkstoffkomponenten zu (1) und (2) substantiell verbessert. Diese Verbesserung betrifft dabei sowohl die Fähigkeit der Schaumhinderung bzw. -begrenzung als auch die Formulierbarkeit des Wirkstoffgemisches zu klar löslichen wäßrigen Konzentraten.

Die Erfindung sieht dabei vor, die Mischungskomponenten der allgemeinen Formel (I) zu (1) einerseits sowie die Mischungskomponenten der allgemeinen Formel (II) zu (2) andererseits jeweils alleine oder aber auch in Kombination miteinander zusammen mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (III) — Mischungskomponente zu (3) — und den gewünschten zusätzlich eingesetzten Mischungskomponenten (4) einzusetzen. Zusätzlich gilt, daß schon vergleichsweise geringe Mengen dieser Mischungskomponenten zu (1) und/oder (2) wirkungsvolle Effekte im Sinne der angestrebten Verbesserungen bewirken können. So kann mit dem Zusatz bis zu etwa 20 Gew.-% — bezogen auf Gesamtgemisch der erfindungsgemäßen Wirkstoffe — der Komponenten zu (1) und/oder (2) oder gar schon mit Mengen bis zu etwa 10 Gew.-% dieser erfindungsgemäßen Zusatzstoffe eine deutliche Verringerung der Schaumbildung einerseits sowie Verbesserung der wäßrigen Formulierbarkeit der Wirkstoffe andererseits erzielt werden.

Im einzelnen gilt zu den erfindungsgemäß vorgesehenen Mischungskomponenten zu (1) und (2) das folgende:

Mischungskomponenten der allgemeinen Formel (I) zu (1)

In erfindungsgemäß besonders geeigneten Verbindungen dieser Klasse leitet sich der Rest R_1O- von den folgenden 2-verzweigten Alkanolen ab: 2-Hexyldecanol-1, 2-Hexyldodecanol-1, 2-Octyldecanol-1 und/oder 2-Octyldodecanol-1. Geeignet sind für die erfindungsgemäße Lehre insbesondere solche Polyethylenglykolether-Gemische der allgemeinen Formel (I), in denen sich der Rest R_1O- von den nachfolgend angegebenen Alkoholgemischen (a) oder (b) ableitet:

- a) 10 bis 100 Mol-% eines äquimolaren Isomeren-
gemisches aus 2-Hexyldodecanol-1 und 2-Octylde-
canol-1
- 0 bis 90 Mol-% 2-Hexyldecanol-1
- 0 bis 50 Mol-% 2-Octyldodecanol-1 bzw.
- b) 40 bis 70 Mol-% 2-Hexyldecanol-1
- 60 bis 30 Mol-% 2-Octyldodecanol-1.

Bevorzugt kann erfindungsgemäß im Rahmen dieser Komponenten der allgemeinen Formel (I) gemäß der Definition (a) die Verwendung solcher Stoffgemische sein, in denen sich die Reste R_1O- von Alkoholgemischen der nachfolgenden Zusammensetzung ableiten: wenigstens 45 Mol-% des Isomeren-
gemisches aus 2-Hexyldodecanol-1 und 2-Octyldecanol-1,
0 bis 55 Mol-% 2-Hexyldecanol-1 und
nicht mehr als 30 Mol-% 2-Octyldodecanol-1.

Mischungskomponenten der allgemeinen Formel (II) zu (2)

Die bevorzugten Verbindungen der allgemeinen Formel (II) leiten sich von den nachfolgenden 2-verzweigten Alkanolen ab, deren Rest in den Verbindungen der allgemeinen Formel (II) den Rest R_2O- bildet:

- 2-Butyloctanol-1, 2-Butyldecanol-1, 2-Hexyloctanol-1,
2-Hexyldecanol-1, 2-Hexyldodecanol-1,
2-Octyldecanol-1 und 2-Octyldodecanol-1. Möglich ist
dabei sowohl der Einsatz entsprechender Komponenten,
in denen sich nur ein ausgewählter Rest der hier
genannten Art findet, als auch beliebige Abmischungen
der entsprechenden Verbindungen.

Sowohl zu den Mischungskomponenten (1) als auch zu den Mischungskomponenten (2) gilt damit das folgende:

- Als besonders wirkungsvoll haben sich solche Vertreter dieser beiden Klassen erwiesen, die sich von verzweigten Alkanolen von der Art der Guerbet-Alkohole ableiten. Alkohole dieser Art entstehen bekanntlich durch Kondensation von Fettalkoholen niedrigerer Kohlenstoffzahl in Gegenwart von Alkali, z. B. Kaliumhydroxid oder Kaliumalkoholat. Die Reaktion läuft beispielsweise bei Temperaturen von 200 bis 300°C ab und führt zu verzweigten Guerbet-Alkoholen, die die Verzweigung in 2-Stellung zur Hydroxylgruppe aufweisen. In einer besonderen Ausführungsform will dabei die Erfindung überwiegend oder bevorzugt ausschließlich geradkettige Fettalkohole zur Herstellung der 2-verzweigten Guerbet-Alkohole und letztlich dann zur Synthese der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) einsetzen. Fettalkohole natürlichen Ursprungs haben bekanntlich wenigstens weitaus überwiegend geradzählige Kettenlängen, so daß über ihre Dimerisierung der 2-verzweigte Guerbet-Alkohol mit 18 C-Atomen nicht als einheitliches Kondensationsprodukt nur eines ausgewählten Fettalkohols erhalten werden kann. Die hier notwendige Dimerisierung eines Gemisches der beiden Fettalkohole mit 8 und 10 C-Atomen führt zu dem Isomeren-
gemisch des 18 C-Guerbet-Alkohols aus 2-Hexyldodecanol-1 und 2-Octyldecanol-1. Daneben entstehen die Kondensationsprodukte der beiden eingesetzten Alkohole mit sich selbst, d. h., das 2-Hexyldecanol-1 aus dem eingesetzten Octanol und das 2-Octyldodecanol-1 aus dem eingesetzten Decanol. Sinngemäß gleiche Überlegungen gelten zum Guerbet-Alkohol mit 14 C-Atomen.

Stoffgemische dieser und erfindungsgemäß beschriebenen Art sind zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe geeignet. Auch die erfindungsgemäß vorgesehene Alternative (1b), die frei ist von Guerbet-Alkoholen mit 18 C-Atomen, jedoch geeignete Mischungsverhältnisse der Guerbet-Alkohole mit einerseits 16 und andererseits 20 C-Atomen führt zum Ziel.

Die Herstellung der Endgruppen-verschlossenen Fettalkoholpolyglykolether der Formel (I) erfolgt entsprechend den Angaben der DE-OS 33 15 951. So setzt man zweckmäßigerweise die vorstehend beschriebenen Fettalkohole höherer Kohlenstoffzahl mit Ethylenoxid im Molverhältnis von 1 : 5 bis 1 : 9 um und verethert anschließend die im erhaltenen Reaktionsprodukt vorhandenen Hydroxylgruppen. Die Umsetzung mit Ethylenoxid erfolgt dabei unter den bekannten Alkoxyierungsbedingungen, vorzugsweise in Gegenwart von geeigneten alkalischen Katalysatoren. Die Veretherung der freien Hydroxylgruppen wird bevorzugt unter den bekannten Bedingungen der Williamsonschen Ethersynthese mit geradkettigen oder verzweigten C_4- bis C_8 -Alkylhalogeniden durchgeführt. Besondere Bedeutung kommt im Rahmen des erfindungsgemäßen Handelns

dem n-Butylrest für den Rest R₂ aus der allgemeinen Formel (I) zu. Beispiele für eine solche abschließende Veretherung sind dementsprechend n-Butylhalogenide wie n-Butylchlorid. Die Erfindung ist allerdings hierauf nicht beschränkt. Weitere Beispiele sind Amylhalogenide, Hexylhalogenide und die höheren Alkylhalogenide des genannten Bereichs. Dabei kann es zweckmäßig sein, Alkylhalogenid und Alkali im stöchiometrischen Überschuß, beispielsweise von 10 bis 50%, über die zu verethernden Hydroxylgruppen einzusetzen.

Die Herstellung der nicht Endgruppen-verschlossenen Verbindungen der allgemeinen Formel (II) erfolgt in an sich bekannter Weise durch Umsetzung der ausgewählten Guerbet-Alkohole mit Ethylenoxid im Mol-Verhältnis 1 : 2 bis 1 : 5.

Entsprechend werden in an sich bekannter Weise die Verbindungen der allgemeinen Formel (III) — Mischungskomponenten zu (3) — durch Umsetzung der ausgewählten linearen oder verzweigten Alkanole R₆OH mit Ethylenoxid und Propylenoxid — insbesondere 1,2-Propylenoxid — in den angegebenen Molverhältnissen erhalten. Die Herstellung der gegebenenfalls mitverwendeten Mischungskomponenten der allgemeinen Formel (IV) erfolgt sinngemäß zu den Angaben der Herstellung der Endgruppen-verschlossenen Mischungskomponenten der allgemeinen Formel (I).

Wie bereits angegeben, eignen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffgemische sowohl als schaumdämpfender Zusatz zu typischen Reinigungsmittelgemischen, insbesondere schaumarmen Mischungen der angegebenen Art, um deren Schaumneigung noch weiter herabzusetzen als auch zur Formulierung von Klarspülern. Auch im zuletzt genannten Fall können in an sich bekannter Weise schaumarme Tenside mitverwendet werden, deren Schaumbildung durch die erfindungsgemäßen Wirkstoffsysteme noch weiter gedrückt wird. Insbesondere im zuletzt genannten Einsatzgebiet kann aber auch sinnvoll Gebrauch gemacht werden von den tensidischen Eigenschaften der erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Wirkstoffmischungen.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen zu (1) bis (4) in den Wasch- und Reinigungsmitteln kann in weiten Grenzen variieren. Wesentlich ist, daß die Polyglykolethergemische bereits in geringen Konzentrationen wirkungsvolle Effekte ergeben. In einer bevorzugten Ausführungsform werden sie den Reinigungsmitteln in solchen Mengen zugesetzt, daß ihre Konzentration in den gebrauchsfertigen Lösungen etwa im Bereich von 50 bis 500 ppm liegt. Die Erfindung ist hierauf allerdings nicht eingeschränkt, es können insbesondere auch weitaus höhere Mengen der erfindungsgemäßen Wirkstoffgemische zum Einsatz kommen.

Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen wird die Schaumdämpfung der erfindungsgemäß ausgewählten Zusatzstoffe — und im Vergleich dazu einer strukturähnlichen jedoch nicht in den Rahmen der Erfindung fallenden Zusatz-Mischung — nach einer Prüfmethode ermittelt, die wie folgt beschrieben wird:

In 450 ml Wasser mit einer Wasserhärte von 16° dH werden 50 g eines verquirlten Volleis (Eigelb und Eiweiß) homogen verteilt und diese Flüssigkeit in einen doppelwandigen 2000-ml-Meßzylinder auf 60°C temperiert. Mit Hilfe einer Laborschlauchpumpe wird diese Lösung mit einem Glasrohr vom Boden des Meßzylinders angesaugt. Die Rückführung der Flüssigkeit in den

Meßzylinder erfolgt über ein zweites Rohr, dessen unteres Ende in der Höhe der Oberkante des Meßzylinders endet. Die Flüssigkeit wird dabei mit einer Umwälzgeschwindigkeit von 4 l/min. umgepumpt und fällt in den Meßzylinder zurück. Durch das Umpumpen kann man diese Flüssigkeit bis auf 2000 ml aufschäumen. Wenn dies erreicht ist, dosiert man 0,1 ml des zu prüfenden schaumarmen bzw. schaumdrückenden Wirkstoffgemisches — hier die Produkte A, B, C und D — in die Flüssigkeit, wobei der gebildete Schaum in Abhängigkeit von der Wirksamkeit des Produktes mehr oder weniger schnell zusammenbricht. Bei weiterem Umpumpen wird dann stets ein Wiederanstieg des Schaums beobachtet. Nach 0,5, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20 und 30 Minuten Umpumpdauer nach Dosierung des schaumarmen Wirkstoffgemisches werden dann jeweils die in der Tabelle angegebenen Volumina abgelesen, welche sich aus Schaum und Flüssigkeit nach diesen Zeiten gebildet haben.

Die untersuchten Produkte sind dabei die folgenden:

Produkt A (erfindungsgemäß)

95% Kokosalkohol-(EO)₃-(PO)₄
5% 2-Hexyldecanol-1, umgesetzt mit 2 Mol Ethylenoxid

Produkt B (erfindungsgemäß)

90% Kokosalkohol-(EO)₃-(PO)₄
5% 2-Hexyldecanol-1, umgesetzt mit 2 Mol Ethylenoxid
5% R₁O-(CH₂CH₂O)₇-n-Butylether, wobei gilt

R₂OH =
28% 2-Octyldodecanol-1
25% 2-Hexyldodecanol-1
25% 2-Octyldecanol-1
22% 2-Hexyldecanol-1

Produkt C (erfindungsgemäß)

47,5% Kokosalkohol-(EO)₁₀-n-butylether
47,5% Kokosalkohol-(EO)₃-(PO)₄
5% R₁O-(CH₂CH₂O)₇-n-Butylether gemäß Produkt B

Produkt D (zum Vergleich)

50% Kokosalkohol-(EO)₃-(PO)₄
50% Kokosalkohol-(EO)₄-(PO)₃

Die jeweils bestimmten Werte sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt:

min.	Produkt A	Produkt B	Produkt C	Produkt D
0	2000	2000	2000	2000
0,5	600	560	560	620
1	600	580	600	620
2	660	640	640	680
3	700	660	680	760
5	820	740	800	960
10	1060	880	1000	1500
15	1110	940	1060	2000
20	1240	1060	1140	
30	1460	1220	1180	

Zur Formulierbarkeit der jeweiligen Produktgemische werden die folgenden Untersuchungen durchgeführt:

Rezeptur 1

20% Produkt A
5% Cumolsulfonat (40%ig)
75% Wasser

Diese Formulierung ist bis 46°C klar-flüssig.

Rezeptur 2

20% Produkt B
5% Cumolsulfonat (40%ig)
75% Wasser

Diese Formulierung ist bis 46°C klar-flüssig.

Rezeptur 3

20% Produkt C
5% Cumolsulfonat (40%ig)
75% Wasser

Diese Formulierung ist bis 46°C klar-flüssig.

Rezeptur 4

20% Produkt D
5% Cumolsulfonat (40%ig)
75% Wasser

Diese Formulierung ist nur bis 40°C klar-flüssig.

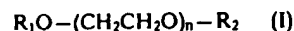
Ergebnis

Die Produkte A, B und C haben nicht nur eine bessere Antischaumwirkung als Produkt D, sondern man erreicht auch — bei gleicher Cumolsulfonat-Menge — eine höhere Temperaturstabilität für die Klarspülerformulierung als mit Produkt D.

Patentansprüche

1. Verwendung ausgewählter Mischungen von Alkali-resistenten Polyalkylenglykolether-Verbindungen mit Tensidcharakter und schaumdrückender Wirkung für die maschinelle Geschirr- und Flaschenreinigung in Haushalt und Gewerbe, **dadurch gekennzeichnet**, daß Wirkstoffkombinationen der folgenden Komponenten eingesetzt werden — Gew.-% jeweils bezogen auf Wirkstoffkombination:

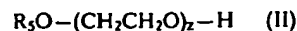
1. bis zu 40 Gew.-% Endgruppen-verschlossener Polyethylenglykolether der allgemeinen Formel (I)



in der sich der Rest R_1O- von 2-verzweigten geradzahlig Alkanolen mit 16 bis 20 C-Atomen ableitet, der Rest R_2 einen Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen und n eine Zahl von 5 bis 9 bedeuten und/oder

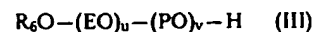
2. bis zu 40 Gew.-% nicht Endgruppen-verschlossener Polyethylenglykolether-Verbin-

dungen der allgemeinen Formel (II)



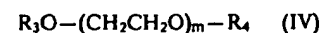
in der sich der Rest R_3O- von 2-verzweigten geradzahlig Alkanolen mit 12 bis 20 C-Atomen ableitet und z eine Zahl von 2 bis 5 ist zusammen mit

3. 20 bis 98 Gew.-% an Mischethern der allgemeinen Formel (III)



in der R_6O- den Rest eines linearen oder verzweigten Alkanols mit 8 bis 18 C-Atomen, EO den Rest des Ethylenglykols, PO den Rest des Propylenglykols, u eine Zahl von 2 bis 6 und v eine Zahl von 3 bis 7 bedeuten sowie gewünschtenfalls

4. 0 bis 80 Gew.-% Endgruppen-verschlossener Polyethylenglykolether der allgemeinen Formel (IV)



in der R_3 einen linearen Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen oder einen verzweigten Alkylrest mit 8 bis 14 C-Atomen, R_4 einen Alkylrest mit 4 bis 10 C-Atomen und m eine Zahl von 5 bis 15 bedeuten.

2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirkstoffkomponenten zu (1) bis (4) in den folgenden Mischungsverhältnissen eingesetzt werden.

1) 0 bis 30 Gew.-% an Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

2) 5 bis 40 Gew.-% an Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

3) 40 bis 95 Gew.-% an Verbindungen der allgemeinen Formel (III)

4) 0 bis 50 Gew.-% an Verbindungen der allgemeinen Formel (IV).

3. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Polyethylenglykolether-Verbindungen der allgemeinen Formel (II) eingesetzt werden, in denen sich der Rest R_3O- von wenigstens einem der nachfolgenden Alkanole ableitet:

2-Butyloctanol-1, 2-Butyldecanol-1, 2-Hexyloctanol-1, 2-Hexyldecanol-1, 2-Hexyldodecanol-1, 2-Octyldecanol-1 und/oder 2-Octyldodecanol-1.

4. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Polyethylenglykolether-Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eingesetzt werden, in denen sich der Rest R_1O- von den nachfolgenden Alkoholgemischen (a) oder (b) ableitet:

a) 10 bis 100 Mol.-% eines äquimolaren Isomengemisches aus 2-Hexyldodecanol-1 und 2-Octyldecanol-1

0 bis 90 Mol.-% 2-Hexyldecanol-1

0 bis 50 Mol.-% 2-Octyldodecanol-1 bzw.

b) 40 bis 70 Mol.-% 2-Hexyldecanol-1

60 bis 30 Mol.-% 2-Octyldodecanol-1

5. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Polyethylenglykolether-Gemische der allgemeinen Formel (I) eingesetzt werden, deren Reste R_1O- sich von Alkohol-

gemischen der nachfolgenden Zusammensetzung ableiten:

wenigstens 45 Mol-% des Isomerengemisches aus 2-Hexyldodecanol-1 und 2-Octyldodecanol-1, 0 bis 55 Mol-% 2-Hexyldodecanol-1

5

nicht mehr als 30 Mol-% 2-Octyldodecanol-1.

6. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß auch die Reste R_2 (allgemeine Formel (I)) und/oder R_4 (allgemeine Formel (IV)) lineare Alkylreste der angegebenen C-Zahl sind.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65